Original Paper

The Combustion System Emitting Only Pure Carbon Dioxide by Using Molten Salt's Redox Couples

Satoshi SHIMANO^{*1}, and Shukuji ASAKURA^{*2}

(Received January 20, 2004)

純粋な二酸化炭素の回収が可能になる溶融塩レドックス燃焼システム

島野 哲^{*1}, 朝倉祝治^{*2}

The authors proposes an innovative technology "Molten Salt Redox Combustion Energy System", that includes the flameless combustion in molten salt. This system generates a high temperature without discharging pollutants coming from combustion of fuels. At the same time, it is possible to recover the pure carbon dioxide.

This system characterized by coupling two redox reactions occurring at different places, separately. At one place, the oxidation of the redox couple by air proceeds, while at the other, the reduction reaction with fuels does.

This system is ready for giving the following advantages.

- Pure carbon dioxide from the combustion of fuels can be recovered.
- Thermal NO_x is not generated, because of relatively low temperature reactions.
- Sulfur, nitrogen and chlorine compounds in fuels are caught in molten salt as sulfates, nitrates and chlorides of alkali metals.
- The mix fuels of a variety of compositions can be applied.
- A few kinds of oxidation-reduction couples can provide the chemical heat pump effect.

As the first step of developing this combustion system, the authors describe the theoretical concept and discusses it feasibility based on the chemical thermodynamics. The promising redox couples were found successfully.

Key Words

Molten salt, Combustion system, Recovering carbon dioxide

1. 緒 言

地球温暖化防止の観点から、二酸化炭素の排出量を削減することが急務となっている。二酸化炭素の大量発生源は大型の化石燃料の燃焼装置であり、例えば電力を供給する火力発電所や工業製品を製造に利用する産業用ボイラである。

近年、装置のエネルギー効率の向上させるなど二酸化炭素の発生量の削減に努めると共に、排出された二酸化炭素を海中や地中に固定隔離させることが考えられている。ただし、従

来型の燃焼装置から排出される二酸化炭素は、燃焼に必要な空気と混合されて、その成分である窒素により十数vol%に希薄化される。海洋や地中へと隔離するためには排出ガス中から分離して、純粋な二酸化炭素として回収しなければならない。燃焼排出ガス中からの二酸化炭素の分離・回収手法として、分離膜法、吸着法、化学吸収法が考案されているが、多大なエネルギーが必要であり、コストが嵩むことが難点であった¹⁾。また従来とは燃焼方法を変えることで、二酸化炭素

* 1 Graduate School of Engineering,
Yokohama National University
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa
240-8501, Japan

* 2 Faculty Engineering, Yokohama National University
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa
240-8501, Japan

* 1 横浜国立大学大学院工学府
〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

* 2 横浜国立大学大学院工学研究院
〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Fig. 1 Molten Salt Redox Combustion System

が純度の高い状態で燃焼排ガスとして直接排出される方法として純酸素燃焼法²⁾や媒体循環燃焼法^{3)~5)}が提案されている。

我々は溶融塩中での酸化還元反応を利用することで、燃料の燃焼を進行しながら、発生する二酸化炭素を直接回収することが可能となり、かつ窒素酸化物や硫黄酸化物などの汚染物質を発生させずに、高温熱エネルギーを利用できる燃焼方法として溶融塩レドックス燃焼システム⁶⁾を考案した。Fig. 1に本システムの概略を示す。本燃焼システムの反応器は酸化剤生成部と無炎燃焼部の二つの反応容器から構成される。これらの反応器内に酸化還元媒体を含む溶融塩で満たされ、これを循環させる。燃焼に必要な燃料は無炎燃焼部へと、空気は酸化剤生成部へと別々に導入される。空気と燃料が直接混合することがないため、燃焼により発生する二酸化炭素が空気中の窒素に薄められることはない。そのため純度の高い二酸化炭素を直接回収できることが特徴である。本システムでは高温の溶液である溶融塩中で生ずる酸化還元反応を利用して、火炎を伴わずに、燃料を燃焼する。さらに、溶融塩の種類を選ぶことで、硫黄分、窒素分、塩素分を溶融塩に捕捉することが可能になるため、これらの成分を含む石炭や廃棄物を燃焼させても硫黄酸化物、窒素酸化物やダイオキシンなどの環境汚染物質を発生させないことも特徴である。

本論文では、本システムの原理と特徴について述べる。さらに本燃焼システムに必要不可欠である溶融塩中における酸化還元反応を利用した燃焼方法について、その実現可能性を、熱力学を基にした理論的検討より見出したので報告する。

2. 従来の研究

2.1 純粋な二酸化炭素を回収できる燃焼方法

従来の燃焼方法では、燃焼により発生する二酸化炭素は酸化剤として利用する空気の主成分である窒素により希釈されるため排ガス中では十数vol%である。温室効果ガスである二酸化炭素を海洋や地中への隔離や、有効利用のためには、排ガス中から濃縮して分離することが必要であるが、そのコストが多大会であることが問題であった。そこで、従来の燃焼方法とは異なり、濃度の高い二酸化炭素が直接排出される燃焼

方法として純酸素燃焼法や媒体循環燃焼法が提案されている。

純酸素燃焼法²⁾は、助燃剤として空気ではなく純酸素を利用するものである。燃焼生成物として、二酸化炭素と水蒸気のみが、空気中の窒素に希釈されることなく、発生する。水蒸気を凝縮することで、純粋な二酸化炭素を回収できる。さらに高温を利用しても、窒素酸化物の発生がないという利点がある。しかし、純酸素の製造に多大なエネルギーを必要とすることが問題である。

媒体循環燃焼法^{3)~5)}の特徴は、金属粒子を媒体として、燃焼を空気が反応する酸化工程と燃料が反応する還元工程とに分けることである。媒体となる金属粒子にはニッケルや鉄が提案されている。酸化工程では、空気と金属粒子が反応し金属酸化物を生成する。そして還元工程に金属酸化物のみを輸送し、ここで炭化水素など燃料と反応させるのである。このとき、空気と燃料が直接混合されることがないため、燃焼で生成する二酸化炭素と水蒸気が、窒素により希釈されることはない。この燃焼方法では効率の向上が見込まれている。反応温度を火炎の発生温度よりも低く抑えられることから、Thermal NO_xが発生しないことも見込まれている。現在、反応特性解析、金属粒子の設計および流動特性の検討、プロセスのエネルギー解析などの実用化に向けた基礎的な検討が行われている。

この燃焼方法で利用できる燃料としては、炭化水素や一酸化炭素のガス状の燃料であり、固体や液体についてはガス化して利用することになる。また、硫黄分などを含む燃料では脱硫装置が別に必要になると考えられる。

2.2 廃棄物や石炭の溶融塩による処理

溶融塩を利用した廃棄物の燃焼処理もしくは燃料の改質方法として溶融塩酸化法^{7)~11)}が提案されている。この処理方法では特に炭酸塩を基礎とした溶融塩を利用することで、硫黄分、窒素分、ハロゲン化物を溶融塩に化学的に安定に取り込むことが可能であり、硫黄酸化物、窒素酸化物、塩化水素、ダイオキシンなどの有害物質を発生することはない。溶融炭酸塩中で生じる反応を解析する基礎研究^{12)~15)}とともに実用化に向けた研究^{16)~21)}が行われている。ベンチスケールの装置では木材¹⁶⁾、硫黄分を多量に含むゴムやイオン交換樹脂¹⁶⁾¹⁷⁾、写真フィルム¹⁶⁾、PVCやPCBなど有機ハロゲン化物^{18)~20)}、窒素分を含む爆薬²¹⁾、DDTなどの農薬²²⁾、サリンなどの化学兵器²³⁾などの廃棄物の処理が行われ、良好な処理効率を有害ガスが発生せずに処理できることや、さらに処理に伴って発生する一酸化炭素や水素等の燃料ガスを回収できることが報告されている。また溶融塩酸化法は石炭を脱硫しながら一酸化炭素や水素へと改質するガス化法²⁴⁾としての利用も考えられた。さらに溶融塩を利用した排煙からの脱硫、脱硝プロセスである Battelle-Northwest プロセス²⁵⁾や溶融炭酸塩による排煙脱硫プロセス²⁶⁾も提案されている。

溶融塩酸化法では燃焼により発生する二酸化炭素は、空気中の窒素により希薄化されるため、回収には分離工程が必要である。

3. 溶融塩レドックス燃焼システムの原理とその実現可能性

3.1 溶融塩中の酸化還元反応を利用した燃焼反応

溶融塩レドックス燃焼システムにおける燃焼は、酸化還元媒体を含む溶融塩中において、空気中の酸素を反応させる酸化剤生成反応と、燃料を反応させる無炎燃焼反応の二段階の化学反応過程を経て完結する。これらの反応は、それぞれ酸化剤生成部と無炎燃焼反応部で行われる。反応器は酸化還元媒体を含む溶融塩で満たされており、溶融塩を流動させることで二つの反応器に酸化体および還元体が循環する。酸化剤生成反応とは、溶融塩中に含まれている酸化還元媒体の還元体Rを空気により酸化し、酸化体RO_mを生成する反応(1)である。

溶融塩の循環により、酸化剤生成部で生成したRO_mは無炎燃料反応部へと輸送される。ここでは溶融塩に燃料(C_xH_yO_z)を投入することで、反応(2)に示す無炎燃料反応が生ずる。

ここで、x, y, zはそれぞれ燃料中の炭素、水素、酸素の組成であり、mは酸化還元媒体の1分子のRがRO_mになる際に受け取る酸素原子数である。そしてnは燃料の原子価に配慮して決まる酸化体の分子数であり、ここでは $n = \frac{2x + \frac{y}{2} - z}{m}$ となる。無炎燃焼反応で生じたRは溶融塩により酸化剤生成部に輸送することで循環利用される。このため、反応(1)と(2)より反応で示す燃料の燃焼と等価になる。

すなわち、溶融塩と酸化還元媒体は燃焼の進行で、消費されることはないのである。

3.2 熱力学を基にした実現可能な酸化還元系の探索

本システムの実現には、溶融塩中での酸化還元反応により、燃料の燃焼を進行させる酸化還元対RO_m/Rが必要である。そこで最初に熱力学計算によりRO_m/Rの対を探索した。すなわち反応(1)の酸化剤生成反応と反応(2)の無炎燃焼反応とが、両方進行するRO_m/Rの対を選定するのである。酸化剤生成反応では、Rが空気により酸化されてRO_mを形成すること、そして無炎燃焼反応では、RO_mが燃料を酸化して再びRを形成する能力を持っていること、という二つの条件を満たさなくてはならない。すなわち対象とするRO_m/Rの対の酸化力は、空気より小さく、かつ燃料よりも大きいことが必要であると言換えることができる。そこで候補とされる様々な酸化体やオキシ酸塩の酸化還元対の酸化力と、空気や燃料の酸化力とを比較した。

ここでは酸化還元対と空気および燃料の酸化力を、酸素の酸化力を基準として、各酸化還元対と酸素との平衡における酸素分圧で比較した。

酸化還元対の持つ酸化力は、RO_mとRおよび酸素との間で成り立つ(4)で表される平衡を考慮する。この平衡定数K_{RO_m/R}

は(5)式で表される。

$$\frac{2}{m} RO_m \rightleftharpoons \frac{2}{m} R + O_2 \quad (4)$$

$$K_{RO_m/R} = \frac{a_R^{\frac{2}{m}} \cdot P(O_2)}{a_{RO_m}^{\frac{2}{m}}} \quad (5)$$

ここでa_{RO_m}とa_RはそれぞれR_nO_mとRの活量であり、P(O₂)は酸素分圧である。また平衡定数K_{RO_m/R}は各物質の化学ポテンシャルより計算される。

酸化還元対の平衡における酸素分圧は、便宜上(5)式の常用対数を取って、(6)式で表される。

$$\log P(O_2)_{RO_m/R} = \log K_{RO_m/R} + \log \frac{a_{RO_m}^{\frac{2}{m}}}{a_R^{\frac{2}{m}}} \quad (6)$$

RO_m/Rの対の酸化力は(6)式で与えられるlog P(O₂)_{RO_m/R}を指標として比較することができる。ここでlog P(O₂)_{RO_m/R}は、熱力学データより計算されるlog K_{RO_m/R}以外に、RO_mとRの活量比により変化する。RO_mとRが金属や酸化物で固体状態であるとき、それぞれの活量が1となるため、(6)式の右辺第二項は0になり、log P(O₂)_{RO_m/R}とlog K_{RO_m/R}は等しくなる。またRO_mやRが液体ではその活量比に応じてlog P(O₂)_{RO_m/R}は変化する。各酸化還元対を比較するにあたっては、活量項を考慮せずに、物質によって大きく変化するlog K_{RO_m/R}項のみで比較する。対象とするRO_m/Rの対について、log K_{RO_m/R}の値が大きいほど、平衡(4)における酸素分圧が大きく、酸化力が大きいことを示す。

また燃料C_xH_yO_zの酸化力に関しては、対象とするC_xH_yO_zと酸素および燃焼生成物である二酸化炭素と水蒸気における平衡を、平衡(4)と同様に、右辺で酸素の化学量論数が1となるようにして考慮する。一般的には平衡(7)で表され、C_xH_yO_zの酸化力は、式(8)におけるlog P(O₂)_{C_xH_yO_z}を指標として表すことができる。

$$\log P(O_2)_{C_xH_yO_z} = \log K_{C_xH_yO_z} + \frac{1}{2x + \frac{y}{2} - z} \log \frac{P_{CO_2}^{2x} \cdot P_{H_2O}^y}{a_{C_xH_yO_z}} \quad (8)$$

ここで、K_{C_xH_yO_z}は平衡(7)の平衡定数であり、熱力学データより計算される。そしてP_{CO₂}とP_{H₂O}は二酸化炭素および水蒸気の分圧であり、a_{C_xH_yO_z}は燃料の活量である。a_{C_xH_yO_z}は燃料が固体の場合では1であり、気体では分圧である。酸化還元対との酸化力を比較する際には、対象とする酸化還元対で大きく変化するlog K_{C_xH_yO_z}項のみを考慮する。

また空気の酸化力は、空気中の酸素の分圧が0.2atmであるので、平衡定数はlog K_{Air} = log P(O₂)_{Air} = log(0.2) = -0.70である。

以上の方法により、熱力学データより算出したlog K_{RO_m/R}とlog K_{C_xH_yO_z}について、値の大きいものから順位付けて比較することで、本システムの条件に適したRO_m/Rを探索した。対象とする酸化還元対のlog K_{RO_m/R}と燃料のlog K_{C_xH_yO_z}は、温度により変化する。その順位も変動する。温度は燃焼により発生する熱を利用することを想定し、1027℃とした。Table 1でlog K_{RO_m/R}とlog K_{C_xH_yO_z}の値を大きい順、すなわち酸化力の大きい

Table 1 Oxidation potentials of Redox couples of oxides, oxyanions and organic matters as fuels

No.	RO _m	R	$\log K_{RO_m/R}$ $\log K_{C_xH_yO_z}$	No.	RO _m	R	$\log K_{RO_m/R}$ $\log K_{C_xH_yO_z}$
1	Li ₂ O ₂	Li ₂ O	5.2	24	ReO ₂	Re	- 8.2
2	Tb ₂ O ₂	Tb ₂ O ₃	3.7	25	Sb ₄ O ₆	Sb	- 9.8
3	Tl ₂ O ₃	Tl ₂ O	0.9	26	NiO	Ni	- 9.9
4	Mn ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	0.3	27	Fe ₂ O ₃	FeO	-10.2
5	Rh ₂ O ₃	Rh	-0.4	28	CoO	Co	-11.5
6	Air	—	-0.7	29	SnO	Sn	-12.2
7	AmO ₂	Am ₂ O ₃	-0.7	30	Na ₂ SO ₄	Na ₂ S	-12.2
8	RbO ₂	Rb ₂ O ₂	-0.8	31	SnO ₂	SnO	-12.4
9	CuO	Cu ₂ O	-1.0	32	WO ₃	WO ₂	-12.6
10	Rb ₂ O ₂	Rb ₂ O	-1.3	33	GeO ₂	Ge	-13.3
11	Cs ₂ O ₂	Cs ₂ O	-1.4	34	In ₂ O ₃	In	-13.6
12	UO ₃	UO ₂	-1.6	35	CO ₂	CO	-13.6
13	IrO ₂	Ir	-2.0	36	H ₂ O	H ₂	-14.1
14	V ₂ O ₅	V ₂ O ₄	-3.0	37	MoO ₂	Mo	-14.3
15	RuO ₂	Ru	-3.4	38	WO ₂	W	-14.3
16	TeO ₂	Te	-3.5	39	FeO	Fe	-14.5
17	Tl ₂ O	Tl	-4.8	40	CO ₂	C	-15.9
18	Mn ₃ O ₄	MnO	-5.6	42	H ₂ O, CO ₂	CH ₄	-16.1
19	Cu ₂ O	Cu	-5.9	44	Na ₂ UO ₄	Na ₃ UO ₄	-16.5
20	Bi ₂ O ₃	Bi	-6.0	45	Nb ₂ O ₅	NbO ₂	-16.8
21	MoO ₃	MoO ₂	-6.3	46	Ga ₂ O ₃	Ga	-17.8
22	PbO	Pb	-7.5	47	CeO ₂	Ce ₂ O ₃	-18.0
23	V ₂ O ₄	V ₂ O ₃	-7.9	50	H ₂ O, CO ₂	CH ₃ OH	-19.8

順、に並べて比較した。このとき $\log K_{RO_m/R}$ と $\log K_{C_xH_yO_z}$ の計算には対象物質の設定温度における純物質の相状態における熱力学データ²⁷⁾を用いて計算した。

酸化剤生成反応については $\log K_{RO_m/R}$ が $\log K_{Air} = -0.70$ よりも小さいことが必要である。Table 1では空気の酸化力の順位はNo. 6である。空気より酸化力の大きいNo. 1～5の酸化還元対は、酸化剤生成反応が進行しないため、RO_mが生成されないことから本システムに利用できない。No. 7以降の酸化還元対は、空気との反応による酸化剤生成反応の進行が見込まれる。

Table 1では燃料として、水素、メタン、一酸化炭素とメタノールを考慮した。これらは、表中の順位および燃料に下線で示した。1027℃では燃料の中で最も酸化力が大きいものは一酸化炭素であり、その順位はNo. 35である。これより酸化力の小さい酸化還元対では、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化する能力がないため、本システムに適さない。No. 34以上の酸化還元対では、その酸化体により考慮した燃料を酸化できることが見込まれる。

以上より本システムに適用が見込まれる酸化還元対としては、No. 7～34が挙げられる。Table 1において、これらはその順位を四角で囲んで示した。熔融塩中でこれらの酸化還元対を実際に形成できれば、本システムに必要不可欠である熔融塩中での燃焼を実現することが可能になる。

ここでの予測は、熱力学を基にしており、反応の進行の可

能性を示した。ただし、その反応速度に関しては実験により確認する必要がある。特に金属や金属酸化物を酸化還元媒体に含むものについては、シタリングによる表面積の低下により、反応速度の低下する可能性がある。そこでシタリングの防止として、酸化還元媒体を担体に担持させる方法の一つの有効な手段と考えている。

我々の研究では、実験室規模の反応器を用いて、無炎燃焼反応と酸化剤生成反応について、別々に反応を検討した。その結果、特に Na₂SO₄/Na₂S において熔融塩中で無炎燃焼反応と酸化剤生成反応が進行することを確認した²⁸⁾。この詳細は別の報文に示す。

4. 熔融塩レドックス燃焼システムによるケミカルヒートポンプ作用

4.1 反応に伴う熱量の酸化還元系による違い

本システムでは、酸化剤生成反応と無炎燃焼反応における反応熱の和は燃焼熱となるが、燃焼に利用するRO_m/Rにより、それぞれの反応における反応熱が異なる。燃料として炭素を燃焼させたときの無炎燃焼反応および酸化剤生成反応の反応熱をTable 2に示す。Table 2に示す酸化還元対は前項に示した理論計算で、対象とする温度において、各反応の実現可能性が示唆されている。ここで1000℃までの高温では熱力学データがなかったNa₂O₂/Na₂OとNaNO₃/NaNO₂に関しては、それぞれNa₂O₂/Na₂Oでは647℃未満において、NaNO₃/NaNO₂では727℃未満において、各反応の実現可能性が見出されている。Table 2で示した酸化還元対では、すべて酸化剤生成反応は発熱であった。同じ燃料を熔融塩中で燃焼したときでも、利用する酸化還元対により、無炎燃焼反応および酸化剤生成反応の反応熱が大きく異なることが明らかとなった。

4.2 ケミカルヒートポンプ作用とその効率

無炎燃焼反応が吸熱反応である酸化還元系では、酸化剤生成反応は炭素と酸素の直接燃焼の発熱量よりも発熱量が大きくなる。Table 2に示した酸化還元対としてはFe₂O₃/FeO、CoO/Co、NiO/Ni、SnO/SnO₂、WO₃/WO₂、Na₂SO₄/Na₂Sが挙げられる。これらの酸化還元対については、燃料の燃焼と同時にケミカルヒートポンプを利用することで、通常の燃焼方法よりも多くの高温熱の回収が可能でとなる。

ケミカルヒートポンプ作用を利用するには、酸化剤生成部の温度を無炎燃焼部よりも高くする必要がある。酸化剤生成部を1000℃に、無炎燃焼部を500℃にした場合について例を示す。無炎燃焼部の温度は、熔融塩として二酸化炭素の存在下で安定な熔融炭酸塩の共晶塩Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ (43.5mol % -31.5-25.0, 融点397℃)の融点を考慮し、これよりも十分に高い温度として設定した。

無炎燃焼反応の吸熱により、500℃の熱源から熱を吸収させる。一方、酸化剤生成反応では1000℃において、燃焼熱に加えて、無炎燃焼反応で吸熱した熱が発生する。つまり無炎燃焼反応により500℃で吸熱された熱を、酸化剤生成反応でより価値の高い1000℃の熱として再利用することができるのであ

Table 2 Heat of Oxidizing agent regeneration reactions and Flameless fuel combustion reactions for combustion of graphite as fuel

Redox System	Reactions	ΔH^0 (kJ/mol)	
Ox/Red	Oxidizing agent regeneration Flameless fuel combustion	500°C	1000°C
Na ₂ O ₂ /Na ₂ O	$2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}_2$	-182	—
	$\text{C} + 2\text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Na}_2\text{O}$	-212	—
V ₂ O ₅ /V ₂ O ₄	$2\text{V}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{V}_2\text{O}_5$	-276	-140
	$\text{C} + 2\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{V}_2\text{O}_4$	-118	-255
Mn ₂ O ₃ /MnO	$4\text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3$	-375	-363
	$\text{C} + 2\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{MnO}$	-19	-32
Fe ₂ O ₃ /FeO	$4\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	-575	-558
	$\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{FeO}$	+181	+162
CoO/Co	$2\text{Co} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CoO}$	-468	-467
	$\text{C} + 2\text{CoO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Co}$	+74	+72
NiO/Ni	$2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO}$	-472	-467
	$\text{C} + 2\text{NiO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Ni}$	+78	+72
CuO/Cu ₂ O	$2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$	-281	-270
	$\text{C} + 4\text{CuO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Cu}_2\text{O}$	-113	-125
MoO ₃ /MoO ₂	$2\text{MoO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MoO}_3$	-306	-195
	$\text{C} + 2\text{MoO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{MoO}_2$	-88	-200
SnO ₂ /SnO	$2\text{SnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SnO}_2$	-590	-640
	$\text{C} + 2\text{SnO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SnO}$	+196	+244
WO ₃ /WO ₂	$2\text{WO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{WO}_3$	-502	-494
	$\text{C} + 2\text{WO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{WO}_2$	+108	+99
NaNO ₃ /NaNO ₂	$2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NaNO}_3$	-200	—
	$\text{C} + 2\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NaNO}_2$	-194	—
Na ₂ SO ₄ /Na ₂ S	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	-502	-482
	$\text{C} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}$	+108	+86

る。無炎燃焼部の熱源としては、酸化剤生成部より発生した高温熱をカスケード利用することが挙げられる。また製鉄の高炉や金属の精錬炉、窯業用のキルンなどの他の工業装置から発生する排熱が挙げられる。また熔融炭酸塩、硝酸塩、塩化物の熔融塩をそれぞれ利用する太陽熱の潜熱蓄熱材とする研究が進められている²⁹⁾。熔融塩を反応媒体および熱媒体として利用することで、太陽エネルギーを熔融塩に集熱して低温熱源として利用の技術を確立できれば、太陽熱エネルギーの有効利用になると考えられる。

ケミカルヒートポンプの能力を式に従って計算した。

$$\text{ケミカルヒートポンプの能力} = \frac{\text{酸化剤生成反応の発熱量}(\Delta H^0_{\text{OX}})}{\text{燃焼熱量}(\Delta H^0_{\text{COMB}})} \quad (9)$$

ケミカルヒートポンプ作用のある酸化還元系について、炭素を燃料としたときのケミカルヒートポンプの能力を計算した結果を Table 3 に示す。SnO₂/SnO で能力が最も高く、酸化剤生成反応の発熱量は燃焼熱量の 1.62 倍である。これらの酸化還元対を利用することで、従来の燃焼よりも、熱エネルギーを有効に活用できる可能性があると考えられる。

Table 3 Chemical heat pump effects of Molten Salt Redox Combustion System with carbon as fuel

Redox System Ox/Red	ΔH^0_{FUEL} at 500°C (kJ/mol)	ΔH^0_{OX} at 1000°C (kJ/mol)	Heat pump effect $\Delta H^0_{\text{OX}} / \Delta H^0_{\text{COMB}}$	Energy density (kJ/kg)
SnO ₂ /SnO	+196	-640	1.62	-2375
Fe ₂ O ₃ /FeO	+181	-558	1.41	-1997
WO ₃ /WO ₂	+108	-494	1.25	-1144
Na ₂ SO ₄ /Na ₂ S	+108	-482	1.22	-12351
NiO/Ni	+78	-467	1.18	-3978
CoO/Co	+74	-467	1.18	-3962
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\Delta H^0_{\text{COMB}} = -395$		1.00	-32939

5. 熔融塩レドックス燃焼システムの特徴

5.1 純粋な二酸化炭素の回収

本システムでは、燃焼に必要な空気は酸化剤生成部へと、燃料は無炎燃焼反応部へと、別々に投入される。そして燃焼の生成物である二酸化炭素と水蒸気は無炎燃焼部より無炎燃焼反応部より排出される。このとき空気中の窒素が混入することはない。この排出ガスから熱を回収した後、凝縮器で排出ガス中に含まれる水蒸気を水として分離することで、純粋な二酸化炭素を回収できる。

従来法では、排出ガス中からの二酸化炭素の分離に際して消費されるエネルギーやコストの低減が課題となっていたが、

本システムでは分離を必要とせず直接回収できるため、このような問題を回避できる。回収した二酸化炭素を地中や海洋への固定・隔離する技術開発が行われている。また現在は研究段階ではあるが、メタノールなどの有用化学物質の合成原料やバイオリアクターによる光合成の原料としての利用が挙げられる。

5.2 NO_x, SO_x, HCl, ダイオキシンの発生の抑止

従来の火炎を伴って空気と燃料を直接反応させる燃焼方法では、過熱空気から発生するThermal NO_xや窒素分、硫黄分、塩素分を含む燃料の燃焼で形成する窒素酸化物、硫黄酸化物、塩化水素、ダイオキシンの発生が問題である。本システムでは、熔融塩を適切に選択することにより燃焼の副生成物であるこれらの有害物質の発生を抑止することが可能である。例として、熔融塩に熔融塩酸化法で報告されている炭酸塩の場合を用いて説明する。

燃焼により発生する窒素酸化物には、火炎により1500℃以上に熱せられた空気中の窒素と酸素が反応して形成されるThermal NO_xと、燃料中の窒素成分が酸化されて形成するFuel NO_xに大別される。本システムでは、熔融塩中の酸化還元反応を利用し、これらの反応は1000℃以下で進行することからThermal NO_xは原理上発生しない。また燃料に含まれる窒素成分は、無炎燃焼反応において熔融炭酸塩と反応することで無害な硝酸塩として熔融塩中に捕捉することができ、環境に直接排出することを防ぐことが可能となる。窒素成分を含む炭化水素の無炎燃焼反応を反応(10)に示す。

従来の燃焼方法では、硫黄成分を含む石炭やゴムなどを燃焼すると、硫黄酸化物が発生することが問題である。本システムでは、燃料中の硫黄分を無炎燃焼反応において熔融炭酸塩に反応することで、無害な硫酸塩として捕捉する。硫黄成分を含む炭化水素の無炎燃焼反応は反応(11)により示される。

有機ハロゲン化物であるPVCやPCBなどの廃棄物や燃料中に含まれるハロゲン成分は、従来の燃焼法では人体に有害性があり、かつ燃料装置の腐食を促進する塩化水素やダイオキシンの発生の原因となる。本システムを用いれば、ハロゲン成分は熔融炭酸塩と反応することで、無害なハロゲン化物を形成し熔融塩中に捕捉される。例えば、塩素成分を含む炭化水素では反応(12)で示される。

熔融炭酸塩を基礎とした熔融塩を用いた廃棄物の処理に研究において、PVCなどの有機ハロゲン化物^{18)~20)}、硫黄分を含むゴム^{16)~18), 22)}やイオン交換樹脂¹⁷⁾を熔融塩により処理した結果、硫黄分やハロゲン成分は熔融塩中に捕捉されて、排出ガス中の塩化水素や硫黄酸化物は数ppm未満であり検出限界以下であったこと、窒素酸化物の濃度は数十~数百ppm程度の比較的低濃度であったことが報告されている。

本システムであれば、石炭や廃棄物は一旦、液体である熔融塩中を通過するため、それらに含まれる酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウムを成分とする灰分は、熔融塩に捕捉される。そのため集じん装置を必要とせず、灰分が環境に放出されることはない。ただし、灰分は熔融塩中に溜まると熔融塩の融点の上昇や、粘度の増大による流動性の低下といった問題を引き起こす。そのため、熔融塩より灰分を取り除くための熔融塩浄化器が必要となると考えられる。熔融塩からの灰分の分離方法としては、塩を冷却した後、水に溶かして、フィルターにより不溶性の灰分を取り除く方法が考えられる。熔融塩の成分としては炭酸塩や硫酸塩が考えられるが、これらは比較的水への溶解度が大きく、それに対して灰分は水に対して不溶性であることを利用するものである。水溶液を濾過した後、蒸発させることで清浄な塩が得られる。

5.3 燃料の形状や熱量に対する対応性

Na₂O₂を除く酸化還元対において、発熱量は無炎燃焼反応よりも酸化剤生成反応の方が大きいことがTable 2から分かる。そのため燃料が直接関与しない酸化剤生成部で高温の熱エネルギーを取り出すことが可能になる。そのため無炎燃焼反応に必要な反応速度が得られるのであれば、発熱挙動に影響を与えるのは空気の導入量および還元体の導入量のみであり、燃料の種類や状態、形状が影響することはない。そのため不均一な混合燃料や異なるエネルギー密度を持った燃料を同時に投入しても、安定に発熱速度を得ることが可能である。燃料が気体、液体、固体のいずれの状態であっても、熔融塩中で酸化体と反応させることが可能である。

6. 結 言

我々は燃焼による高温の発熱を利用すると同時に、発生する二酸化炭素を純粋な状態で回収できるシステムとして、熔融塩レドックス燃焼システムを提案した。本システムは、酸化還元媒体を含む熔融塩中で生じる酸化還元反応を利用して、酸化剤生成反応と無炎燃焼反応の二つの反応により、燃焼を進行するものである。熔融塩中で反応が進行するため、火炎を伴わない燃焼となる。窒素酸化物や硫黄酸化物などの汚染物質が発生しないことや、石炭や木材などの多様な燃料を効率良く利用できることなどの従来の燃焼方法にはない特徴を創出できることが見込まれた。

本システムの実現には、熔融塩中における酸化剤生成反応と無炎燃焼反応とを確立することが必要である。このためには、空気により酸化剤を生成し、その酸化剤が燃料を酸化す

る能力のある酸化還元対を探索した。そこで、酸化還元対の酸化力を、酸素の酸化力を基準として、空気および燃料と比較することで、条件を満たすことのできる酸化還元対を見出した。

同じ燃料を燃焼する場合でも、それぞれの酸化還元対により、二つの反応の発熱挙動は大きく異なる。特に SnO_2/SnO , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, WO_3/WO_2 , $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{S}$ などは、無炎燃焼反応が吸熱となると共に、酸化剤生成反応における発熱量が通常の燃焼熱よりも大きくなることが予測された。これらの酸化還元対を本システムに適用した場合、燃焼と同時にケミカルヒートポンプ作用を利用することで、従来の燃焼方法よりも効率よく熱エネルギーを活用できることを見出した。

文 献 : References

- 1) 平成14年3月, NEDO・(株)富士総合研究所, “温暖化における二酸化炭素隔離技術の政策的位置付けに関する調査研究”, 報告書 51401148-0(2002)
- 2) 平成10年3月, NEDO・(株)ジャパンエナジーリサーチセンター, “石油, 重質油等化石燃料の酸素燃焼による燃焼エネルギーの高効率化利用と高濃度 CO_2 回収に関する調査”, 報告書 NEDO-GET-9715(1998)
- 3) Richiter, H. J., and Knoche, K. F., *ACS Symp. Ser.*, 235, 71(1983)
- 4) Ishida, M., and Jin, H., *J. Chem. Eng. Japan*, 27, 296(1994)
- 5) Lyngfelt, A., Leckner, B., and Mattisson, T., *Chem. Eng. Sci.*, 56, 3101(2001)
- 6) 朝倉祝治, 東海林裕一, 鶴木和夫, 永山賢一, 吉岡律夫, 日本国特許 2001-173938(2001)
- 7) Greenberg, J., US patent 3647358(1972)
- 8) Yosim, S. J., McKenzie, D. E., Hills, W., Grantham, L. F., Calif, C., Birk, J. R., US patent 3845190(1974)
- 9) Gay, R. L., Guon, G. J., Newcomb, J. C., US patent 5348689(1993)
- 10) William, A. B., Ravindra, S. U., Cesar, O. P., US patent 5434335(1995)
- 11) Weimer, A. W., Czerpak, P. J., Hilbert, P. M., US patent 6565820(2000)
- 12) Dunks, G. B., Stelman, D., Yosim, S. J., *Carbon*, 21, 365(1980)
- 13) Dunks, G. B., Stelman, D., Yosim, S. J., *Inorg. Chem.*, 21, 108(1982)
- 14) Dunks, G. B., Stelman, D., *Inorg. Chem.*, 22, 2168(1983)
- 15) Dunks, G. B., *Inorg. Chem.*, 23, 828(1984)
- 16) Gay, R. L., Barclay, K. M., Grantham, L. F., Yosim, S. J., *CHEMTECH*, 11(9), 572(1981)
- 17) Hsu, P. C., Foster, G. F., Ford, T. D., Wallman, P. H., Watkins, B. E., Pruneda, C. O., and Adamson, M. G., *Waste Management*, 20, 363(2000)
- 18) Yang, Hee-Chul, Cho, Yong-Jun., Yun, Jong-Sung., Kim, Joon-Hyung., *Can. J. Chem. Eng.*, 81(3-4), 713(2003)
- 19) Grantham, L. F., McKenzie, D. E., Richards, W. L., Oldenkamp, R. D., *Proceedings of the ERDA Air Cleaning Conference*, 14(1), 17(1976)
- 20) McKenzie, D. E., Grantham, L. F., Paulson, R. B., *Manage, Low-Level Radioact. Waste Symp.*, 333(1979)
- 21) Lacchia, M. B., Shaw, B. D., *Combustion Science and Technology*, 139(1-6), 59(1998)
- 22) Yosim, S. J., Barclay, K. M., Grantham, L. F., *ACS Symp. Ser.*, 73, 118(1978)
- 23) Stewart, A., Schnittgrud, G., *Journal of Energetic Materials*, 13(3&4), 213(1995)
- 24) Lefrancois, P. A., Barclay, K. M., Skaperdas, G. T., *Adv. Chem. Ser.*, 69, 64(1967)
- 25) 朝倉祝治, 安全工学, 21, 130(1982): Asakura, S., *Journal of Japan Society for Safety Engineering*, 21, 130(1982)
- 26) Yosim, S. J., Grantham, L. F., McKenzie, D. E., Stegman, G. C., *Adv. Chem. Ser.*, 127, 174(1973)
- 27) 熱力学データベース WG, “パソコン用熱力学データベース MALT2” vol. 1.05, (科学技術社), (1992)
- 28) 朝倉祝治, 島野哲, 藏屋英介, 東海林裕一, 吉岡律夫, 溶融塩および高温科学, 44(1), 51-64(2001): Asakura, S., Shimano, S., Kuriya, E., Shoji, Y., Yosioka, R., *Yoyuen oyobi Koon Kagaku*, 44(1), 51-64(2001)
- 29) 伊藤靖彦 編, 溶融塩の応用, (アイピーシー), p. 221(2003): Ito, Y., ed., *Yoyuen no Ouyou*, (Industrial Publishing & Consulting, Inc.), p. 221(2003)